

О.В. ТОЛСТОУСОВА, НТУ «ХПІ»

Р.Д. СИТНИК, докт. техн. наук, НТУ «ХПІ»;

Г.М. КОЦАЙ, канд. техн. наук, НУ «Львівська політехніка».

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ AL-B-SI СКЛА ПРОМИСЛОВОГО СКЛАДУ

Визначена кількість немостикового кисню в системі за критерієм ΔO та підтверджена присутність в Al-B-Si склі промислового складу $[AlO_4]$, $[BO_4]$ і $[BO_3]$ груп. Виявлена залежність ТКЛР і координаційного стану бору та алюмінію від урахування оксидів магнію та кальцію в системі. Припущена можливість утворення чотирьохкоординаційного бору за рахунок CaO та MgO, але вплив їх кількості в склі на ТКЛР є незначним.

According to criterion the quantity of non-bridge oxygen in the system a and theoretically confirmed presence of $[AlO_4]$, $[BO_4]$ and $[BO_3]$ groups in Al-B-Si glass of industrial composition are defined. The calculated dependence of linear expansion thermal coefficient and co-ordinate position of boron and aluminum in terms of alkaline land oxides are shown. It is assumed that four co-ordinate boron formation is possible at the expense of CaO and MgO, but the effect of their quantity on linear expansion thermal coefficient in glass is negligible.

Вступ. На цей час алюмоборосилікатні стекла широко застосовуються в різних галузях науки і техніки та є об'єктом багаточисельних досліджень. Це пов'язано з особливостями структури таких стекел та її впливом на фізико-хімічні властивості. Стекла алюмоборосилікатної системи при певному вмісті лужних оксидів і оксидів бору та алюмінію проявляють алюмоборну аномалію, яка полягає в зміні координаційного стану іонів бору та алюмінію, що впливає на зміну його структурної ролі в склі, а з цим і на фізично-хімічні властивості скла.

Необхідно застосувати такий метод, який би урахувуючи явище алюмоборної аномалії, міг дозволити оцінити вміст іонів бору та алюмінію в різних координаційних станах та відповідно їх вплив на властивості скла.

Відомо [1-4], що в алюмоборосилікатних стеклах виявлена розбіжність експериментальних та розрахункових значень ТКЛР та інш. властивостей, що пов'язано зі зміною координаційного стану бору та алюмінію. В свою чергу зміна властивостей цих стекел в основному залежить від вмісту кисню в системі, кількість якого обумовлює формування відповідної структури. Враховуючи вище сказане, таким методом є метод проектування складів стекел алюмоборосилікатної системи з використанням структурного параметра ΔO , який дає оцінку вмісту немостикового кисню в системі. Кількість цього кисню, обумовлює вміст реакційно активних центрів в склі, що є найбільш важливим для його подальшого хімічного модифікування. При оцінці скла за критерієм ΔO також стає можливим передбачити аномальну область зміни властивостей при зміні хімічного складу скла від $\phi \geq 1$ до $\phi < 1$.

Зміна координаційного стану іонів бору для Al-B-Si скла приводить до утворення мікронеоднорідностей, які утворюються через структурну несумісність тетраедрів $[SiO_4]$, $[AlO_4]$ та груп $[BO_3]$, які являються причиною утворення крапельної ліквіації в склі [1, 5].

Постановка задачі. Визначити кількість немостикового кисню та дати оцінку структурного стану компонентів Al_2O_3 і B_2O_3 в Al-B-Si склі промислового складу за допомогою критерію ΔO , а також виявити залежність ТКЛР і координаційного стану бору та алюмінію.

Матеріали і методи. Об'єкт дослідження – промислове скло типу УСП-1 наступного складу (мас. %): SiO_2 – 74,2; Al_2O_3 – 5,4; B_2O_3 – 8,3; Na_2O – 7,9; K_2O – 1; $CaO + MgO$ – 3,2 (з ТКЛР (від 20-400°C в межах 59,0-65,0 $\alpha \cdot 10^{-7}$, 1/град).

Координаційний структурний стан Al_2O_3 і B_2O_3 , при сумісній їх присутності у склі, визначається співвідношенням [2, 6, 7]:

$$\phi = \frac{N_{Me_2O} + N_{MeO} - N_{Al_2O_3}}{N_{B_2O_3}}, \quad (1)$$

де Me_2O - оксиди Na_2O , K_2O , Li_2O ; MeO – оксиди CaO , SrO , BaO , CdO
 При $\phi > 1$ утворюється $[AlO_4]$ і $[BO_4]$;
 $1 > \phi > 1/3$ - $[AlO_4]$, $[BO_4]$ і $[BO_3]$;
 $1/3 > \phi > 0$ - $[AlO_4]$, $[BO_4]$ і $[BO_3]$;
 $\phi < 0$ - $[AlO_4]$, $[AlO_6]$, $[BO_4]$ і $[BO_3]$.

Раніш Тикачинським і Дьомкиною при проектуванні стекел був запропонований ряд критеріїв оцінюючих структурний стан системи, але вони не дозволяють враховувати зміну структури та властивості скла в аномальному інтервалі [4, 8]. Запропонований в роботі [1] критерій ΔO в найбільшій мірі характеризує структурний стан в алюмоборосилікатному склі. За допомогою цього критерію, по вже заданому хімічному вмісту скла, можна визначити кількість немостикового кисню в системі та в якій координації знаходяться іони алюмінію і бору, та враховуючи явище алюмоборної аномалії, визначити вплив її на фізико-хімічні властивості.

Критерій ΔO - це різниця між кількістю кисню, який вводиться лужними оксидами, та кількістю кисню, необхідного для того, щоб іони бору і алюмінію перейшли в тетраедричну координацію [9]

$$\Delta O = O_1 - O_2, \quad (2)$$

де O_1 – кількість кисню від оксидів Na_2O і K_2O ; O_2 – кількість кисню, яка необхідна щоб іони бору та алюмінію знаходились в тетраедричній координації.

При $\Delta O > 0$ в алюмоборосилікатних стеклах переважає тетраедрична координація бору, при $\Delta O < 0$ починає переважати потрійна координація бору, що і приводить до аномальної зміни властивостей.

Результати та обміркування. Тетраедрична координація іона алюмінію структурно більш стійка, ніж для іона бору [2], оскільки координаційне число 4 є стійким при співвідношенні радіуса катіону (r_k) к радіусу аніону (r_a) в інтервалі $r_k/r_a = 0,225-0,414$ ($r_{Si^{3+}}/r_{O^{2-}} = 0,29$; $r_{Al^{3+}}/r_{O^{2-}} = 0,38$; $r_{B^{3+}}/r_{O^{2-}} = 0,16$).

В стеклах системи $Me_2O(MeO) \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ виникає алюмоборний ефект, який складається в тому, що при надлишку оксидів лужних та лужноземельних металів в склі алюміній і бор можуть утворювати $Al \cdot B \cdot Si \cdot O$ -вий каркас і знаходитись в чотирикоординаційному стані. Якщо в системі не достатньо концентрації оксидів металів Me_2O , MeO – донорів кисню, тоді в чотирикоординований стан спочатку переходить алюміній, а потім бор за рахунок залишку невикористаного кисню.

Так, здатність алюмінію до переходу у склі з однієї координації в іншу визначається як природою компонентів MeO і Me_2O , так і співвідношенням $(Me_2O/MeO)/Al_2O_3$. Недостатня кількість кисню, яка необхідна для утворення $[AlO_4]$ – тетраедрів, ізоморфних $[SiO_4]$ – тетраедрам вноситься в систему активними оксидами Me_2O і MeO співвідношення яких, повинно бути менше 1, щоб всі іони Al^{3+} мали можливість замінити іони Si^{4+} , хоча цей процес не є досконалим. Більш сприятливі умови для цього створюють катіони металів великого розміру (K^+ , Na^+ , Ba^{2+} та інш.). Та навпаки, присутність катіонів малого розміру (Mg^{2+} , Li^+ , Fe^{2+} та інш.), сприяє тому, що деяка частина Al^{3+} буде залишатися у вигляді груп $[AlO_6]$. [6]

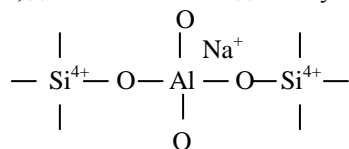
Коли $Me_2O/Al_2O_3 = 1$ має місце раптова зміна властивостей;

$Me_2O/Al_2O_3 > 1$ координаційне число усіх атомів алюмінію дорівнює 4 – кисню достатньо для побудови тетраедра;

$Me_2O/Al_2O_3 < 1$ координаційне число атомів алюмінію дорівнює 6 – октаедри (недостатньо кисню для побудови тетраедра);

У алюмінію приховані склотвірні властивості виявляються коли він утворює групи $[AlO_4]$. Коли алюміній у вигляді груп $[AlO_6]$, він виступає як модифікатор сітки стекла.

Сітка, де алюміній знаходиться у вигляді груп $[AlO_4]$ має вигляд:



Для забезпечення електронейтральності системи необхідно, щоб поруч з Al^{3+} був Na^+ . [6] В таких випадках спостерігається ізоморфне заміщення в ряді $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + Na^+$. Атоми кисню у вершинах тетраедра $[AlO_4]$ є мостиковим.

Оксид бору є склотвірником, координаційне число – 3, 4 і, відповідно, утворює трикутники $[BO_3]$ і тетраедри $[BO_4]$.

Структура склоподібного B_2O_3 є неупорядкованою просторовою сіткою з трикутників $[BO_3]$, в якій кожен іон бору зв'язаний з трьома іонами кисню, розташованими навколо нього в верхів'ях трикутника. В практичних силікатних стеклах [4] B_2O_3 утворює пере важливо тетраедри BO_4 , в яких іон бора зв'язан з чотирма іонами кисню, розташованих в верхів'ях тетраедрів.

Для можливості утворення тетраедричної структури необхідно, щоб відношення кількості іонів кисню к кількості катіонів було не менш двох. Цьому, зокрема, задовільнює молекулярна формула SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 та інш. Однак, в формулах B_2O_3 , Al_2O_3 та інш. це відношення дорівнює $3:2=1,5$. Так, наприклад, для побудови $[R^{3+}O_4]$ -тетраедрів, де R-іони B^{3+} і Al^{3+} на кожен R^{3+} необхідно два іона кисню, але їх у B_2O_3 та Al_2O_3 тільки півтора. Нестача кисню поповнюється за рахунок оксидів лужних Me_2O та лужноземельних металів MeO . Тому для утворення в склі тетраедрів BO_4 і AlO_4 необхідно, щоб в нього були введені оксиди металів, які легко “віддають” їм свій кисень. Чим їх концентрація в склі вища, тим більша частина алюмінію чи бору отримує можливість перейти у групи $[AlO_4]$ чи $[BO_4]$. Та навпаки при нестачі цих оксидів металів оксид бору та оксид алюмінію зберігають структуру, придатну їм в вільному стані: Al_2O_3 – октаедричну, а B_2O_3 – тригональну. Але як показали багаточисельні дослідження [3, 4], що не весь кисень, який надходить в скло оксидами металів, використовується полуторними оксидами для будування тетраедрів і що не всі оксиди металів легко віддають свій кисень борному ангідриду. Так, ZnO і MgO , утворюючи стійкі ортосилікати, використовують свій кисень для властивій їм структури – ізолюваних тетраедрів SiO_4 , не віддавая його борному ангідриду [4].

Так, алюмоборосилікатні стекла характеризуються особливою будовою, яка пов'язана з різним координаційним станом іонів бору і алюмінію та різним типом зв'язку іонів лужних та лужноземельних металів для груп $[BO_3]$, $[BO_4]$ та $[AlO_4]$, $[AlO_6]$. Тому фізико-хімічні властивості скла певним чином залежать від вмісту певної координації іонів бору та алюмінію в системі. Це стосується властивостей, які є чутливими до зміни структурного стану каркасу: густині, твердості, модулі пружності, показнику заломлення, та в меншій мірі термічне розширення та діелектричній проникливості.

Для наступних розрахунків ТКЛР виконаємо перерахунки складу стекла з масових в молярні проценти (табл.1).

Таблиця 1

Перерахунок складу скла з масових в молярні проценти

Компоненти скла	Хімічний склад скла			
	P _i , мас.%	Mr, г/моль	n _i , мол.ч	N _i , мол.%
SiO ₂	74,20	60,06	1,235	76,640
Al ₂ O ₃	5,40	101,9	0,053	3,287
B ₂ O ₃	8,30	69,6	0,119	7,398
Na ₂ O	7,90	62,0	0,127	7,904
K ₂ O	1,00	94,2	0,011	0,659
CaO (*)	1,86	56,1	0,033	2,050
MgO	1,34	40,3	0,033	2,063
	100		Σn _i =1,611	100

*Кількість CaO в складі скла визначали методом полум'яної фотометрії.

Визначимо координаційний структурний стан Al₂O₃ і B₂O₃, при сумісній їх присутності в алюмоборосилікатному склі промислового складу по формулі (1):

$$\varphi = \frac{N_{Na_2O} + N_{K_2O} + N_{CaO} - N_{Al_2O_3}}{N_{B_2O_3}} = \frac{7,904 + 0,659 + 2,050 - 3,287}{7,398} = 0,99$$

Отже φ=0,99, то при 1>φ>1/3 утворюється [AlO₄], [BO₄] і [BO₃].

Проведемо розрахунок ТКЛР за методом Аппена для Al-B-Si скла (табл.2)

Таблиця 2

Розрахунок ТКЛР (20-400⁰C) за методом Аппена [2]

Оксиди	n _i , мол.ч	Середній ТКЛР при 20-400 ⁰ C		α 10 ⁷
		α _i 10 ⁷	n _i · α _i 10 ⁷	

SiO ₂	1,235	28,36	35,02	
Al ₂ O ₃	0,053	-30	-1,59	
B ₂ O ₃	0,119	-12,375	-1,47	
Na ₂ O	0,127	395	50,165	
K ₂ O	0,011	465	5,115	
CaO (*)	0,033	130	4,29	
MgO	0,033	60	1,98	
	Σn _i =1,611		Σα _i 10 ⁷ =93,51	α 10 ⁷ =93,51/ /1,611= 58,04

Розрахуємо кількість немостикового кисню за критерієм ΔO (формула 2) без урахування оксидів магнію та кальцію в системі:

$$\Delta O = (Na_2O + K_2O) - (B_2O_3 + Al_2O_3) = (7,90 + 0,66) - (7,398 + 3,287) = -2,13 \text{ мол.}\%$$

при ΔO<0 починає переважати потрібна координація бору. В склі присутні такі групи, як [AlO₄], [BO₄] и [BO₃].

Кисню є достатньо, щоб всі іони алюмінію були в тетраедричній координації.

На утворення тетраедричних груп іону бору піде 7,90+0,66-3,28=5,28 мол.% кисню. А на утворення трьохкоординаційних груп іону бору піде 7,398-5,28=2,13 мол.% кисню.

Проведемо розрахунок ТКЛР з урахуванням вмісту різних координаційних груп іонів бору та алюмінію за допомогою критерію ΔO (табл.3).

Таблиця 3

Розрахунок ТКЛР з врахуванням вмісту різних координаційних груп іонів бору та алюмінію за допомогою критерію ΔO

Компоненти	N _i , мол.% (з вмістом [BO ₄] і [BO ₃])	Парціальне значення ТКЛР	Добуток	ТКЛР, α 10 ⁷ 1/град
SiO ₂	76,640	28,36	2173,51	α 10 ⁷ =6741,195 / /100= 67,41
Al ₂ O ₃ [AlO ₄]	3,287	-30	-98,61	
B ₂ O ₃ [BO ₄]	5,280	100	528	
B ₂ O ₃ [BO ₃]	2,130	150	319,5	
Na ₂ O	7,904	395	3122,08	
K ₂ O	0,659	465	306,435	
CaO	2,050	130	266,5	
MgO	2,063	60	123,78	
			Σ=6741,195	

Розрахуємо кількість немостикового кисню за критерієм ΔO з урахуванням оксидів магнію та кальцію в системі:

$\Delta O = (Na_2O + K_2O + MgO + CaO) - (B_2O_3 + Al_2O_3) = (7,904 + 0,659 + 2,063 + 2,050) - (7,398 + 3,287) = 1,991$ мол.%

При $\Delta O > 0$ в алюмоборосилікатних стеклах переважає тетраедрична координація бору. На утворення тетраедричних груп іону бору піде $(7,904 + 0,659 + 2,063 + 2,050) - 3,28 = 9,396$ мол.% кисню. Кисню є достатньо, щоб іони бору та алюмінію були в тетраедричній координації, тому мабуть в системі будуть присутні $[AlO_4]$, $[BO_4]$ групи.

Для алюмосилікатних систем при утворюванні стабільних сіткоутворюючих структурних одиниць небагато, які катіони компенсують заряд в тетраедричних по кисню алюмокомплексах. В присутності крупних однозарядних катіонів (K^+) утворюються більш благосприятливі умови для заміщення Si^{4+} на Al^{3+} , ніж в присутності двозарядних катіонів малого радіусу (Mg^{2+}) [10]. Тому є думка, що Mg^{2+} служить для компенсації заряду в алюмокомплексах тільки при нестачі катіонів других лужних та лужноземельних елементів [3, 10].

Проведемо розрахунок ТКЛР з урахуванням вмісту різних координаційних груп іонів бору та алюмінію за допомогою критерію ΔO з врахуванням оксидів MgO та CaO (табл.4).

Таблиця 4

Розрахунок ТКЛР з врахуванням вмісту різних координаційних груп іонів бору та алюмінію за допомогою критерію ΔO з врахуванням оксидів MgO та CaO

Компоненти	N_i , мол.% (з вмістом $[BO_4]$ і $[BO_3]$)	Парціальне значення ТКЛР	Добуток	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, 1/град
SiO_2	76,640	28,36	2173,51	$\alpha \cdot 10^7 = 6633,49$ / /100 = 66,33
Al_2O_3 $[AlO_4]$	3,287	-30	-98,61	
B_2O_3 $[BO_4]$	7,398	100	739,8	
B_2O_3 $[BO_3]$	0	150	0,00	
Na_2O	7,904	395	3122,08	
K_2O	0,659	465	306,435	
CaO	2,050	130	266,50	
MgO	2,063	60	123,78	
			$\Sigma = 6633,49$	

Висновки. Вперше запропонована можливість оцінки промислового скла Al - B - Si багатокомпонентного складу за допомогою структурного параметра ΔO , де визначається кількість немостикового кисню в системі, відповідні координаційні стани іонів алюмінію та бору та їх вплив на властивості скла. Визначено кількість немостикового кисню в системі за критерієм ΔO , який дорівнює: з урахуванням оксидів MgO і CaO $\Delta O = 1,991$ мол.% (кисню достатньо, щоб іони бору та алюмінію були в тетраедричній координації), а

без урахування оксидів MgO і CaO $\Delta O = -2,13$ мол.% (кисню достатньо лише на утворення тетраедричної координації оксиду алюмінію, та не достатньо для утворення усіх тетраедрів оксиду бору, невелика частка оксиду бора залишиться у вигляді $[BO_3]$). Проведено розрахунки ТКЛР за методом Аппена, з урахуванням кількості різних координаційних станів іонів бору та алюмінію та кількості оксидів магнію і кальцію в системі: 1) по методу Аппена, без урахування числа координаційних груп оксидів бору та алюмінію, ТКЛР дорівнює $\alpha \cdot 10^7 = 58,04$ 1/град та відображує нижнє значення інтервалу заданого ТКЛР (табл.2), 2) а за критерієм ΔO , з урахуванням числа координаційних груп оксидів алюмінію і бору, але без урахування оксидів магнію та кальцію, ТКЛР дорівнює $\alpha \cdot 10^7 = 67,41$ 1/град (таблиця 3) та відображує верхнє значення; 3) з урахуванням оксидів магнію та кальцію, ТКЛР дорівнює $\alpha \cdot 10^7 = 66,33$ 1/град (таблиця 4). Можна припустити, що частка чотирьохкоординаційного бору утворюється за рахунок оксидів Ca та Mg , але вплив їх кількості в склі на ТКЛР незначний (табл 3,4).

Список літератури: 1. Коцай Г.М. "Проектування складів скла алюмоборосилікатної системи із металічними додатками" Автореферат на здоб. к.т.н. – Львів.- 2004. 18с. 2. Аппен А.А. Химия стекла. –Л.: Химия, 1974.-351с. 3. Левицкий И.А, Гайлевич С.А., Шимчик И.С. Влияние двухвалентных катионов на физико-химические свойства и структуру боросиликатных стекол. // Стекло и керамика. №3. 2004. С.8-11. 4. Физико-химические основы производства оптического стекла / Под ред. д.т.н. Л.И. Демкиной. –Ленинград. отд.: Химия. 1976. 456 с. 5. Спирина О.В., Герасимов В.В., Горбачев В.В., Петраков В.Н., Гладушко О.А. Физико-химическое исследование системы $K_2O-Na_2O-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$. //Физика и химия стекла.-1981. Т.13, №3.-С367-373. 6. Яцишин Й.М. Технологія скла. Львів: В-во НУ "Львівська політехніка", 2001. – 186 с. 7. Матвеев М.А., Матвеев Г.М., Френкель Б.Н. Расчеты по химии и технологии стекла.-Справочное пособие. М.: Из-во литературы по строительству, 1972. 239с. 8. Тыкачинский И.Д. Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. М.: Стройиздат. 1977. 144 с. 9. Коцай Г.М., Шевченко В.В. Визначення структурного стану компонентів Al_2O_3 та B_2O_3 у складах системи $R_2O-R_2O_3-SiO_2$ //36. тез допов. –Третя Всеукр. конф.: "Сучасні проблеми хімії". – Київ. –2002.- С.67-68. 10. Куряева Р.Г. Степень полимеризации алюмосиликатных стекол и расплавов // Физика и химия стекла. Том. 30. №2. 2004. С.213-224.

Поступила до редколегії
1.09.2005 р.